

P21513.P08

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Tae Kyun KIM et al.

Serial No. : 09/964,653

Filed : September 28, 2001

For : FLUORINATED POLYETHERS HAVING PERFLUORINATED ALIPHATIC GROUP
AND OPTICAL AND OPTICAL WAVEGUIDE USING THE SAME



Group Art Unit : 2874

Examiner : Unknown

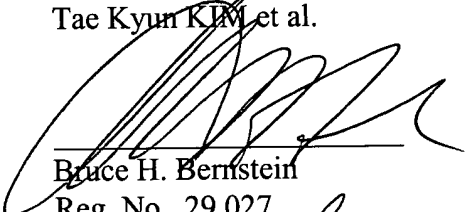
CLAIM OF PRIORITY

Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Korean Application No. 10-2000-0057155, filed September 28, 2000. As required by 37 C.F.R. 1.55, a certified copy of the Korean application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,
Tae Kyun KIM et al.


Bruce H. Bernstein
Reg. No. 29,027

Reps. 33, 094

January 18, 2002
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1941 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191



대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 57155 호
Application Number PATENT-2000-0057155

출원년월일 : 2000년 09월 28일
Date of Application SEP 28, 2000

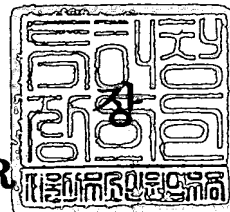
출원인 : (주)젠포토닉스
Applicant(s) Zen Photonics



2001 년 10 월 13 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【참조번호】 0001
【제출일자】 2000.09.28
【발명의 명칭】 불소계 폴리에테르 광도파로
【발명의 영문명칭】 Fluorinated polyether optical waveguide
【출원인】

【명칭】 (주) 젠포토닉스

【출원인코드】 1-2000-010398-7

【발명자】

【성명의 국문표기】 이형종
【성명의 영문표기】 ...
【주민등록번호】 671013-1903916
【우편번호】 305-503
【주소】 대전시 유성구 송강동 한마을 아파트 106동 202호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 한선규
【성명의 영문표기】 ...
【주민등록번호】 580104-1029714
【우편번호】 302-150
【주소】 대전시 서구 만년동 강변 아파트 101-1003
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 안주헌
【성명의 영문표기】 ...
【주민등록번호】 610726-1550410
【우편번호】 305-503
【주소】 대전시 유성구 송강동 한마을 아파트 101동 701호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

황월연

【성명의 영문표기】

...

【주민등록번호】

631212-1110916

【우편번호】

305-390

【주소】

대전시 유성구 전민동 엑스포 아파트 209-1105

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김태균

【성명의 영문표기】

...

【주민등록번호】

721208-1709912

【우편번호】

305-390

【주소】

대전시 유성구 전민동 292-4

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김지향

【성명의 영문표기】

...

【주민등록번호】

741222-2820717

【우편번호】

302-120

【주소】

대전시 서구 둔산동 꿈나무 아파트 206동 1007호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 출원인 (주)젠포토닉스 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 39,000 원

【가산출원료】

9 면 30,600 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

6 항 301,000 원

【합계】

370,600 원

【감면사유】

소기업 (70%감면)

【감면후 수수료】

111,200 원

【기타】

출원서 부분(정본) 1통

1020000057155

출력 일자: 2001/10/15

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_2통
2. 소기업임을 증명하는
서류_1통

【요약서】

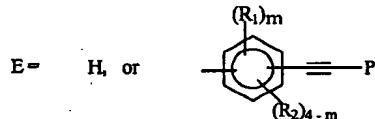
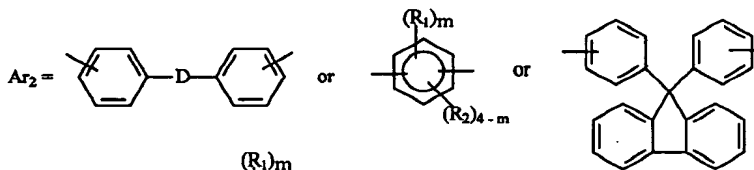
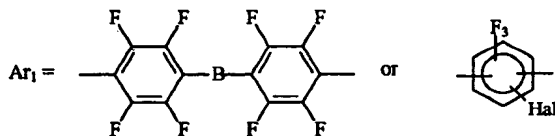
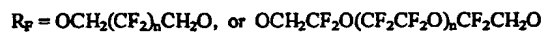
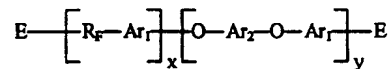
【요약】

본 발명은 고분자 주쇄에 유연한 지방족 알킬 및 에틸렌옥사이드 불소 화합물을 가진 폴리에테르계 고분자의 제조 및 이를 사용하여 통상의 방법으로 도파로형 광소자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 기존의 불소 치환 폴리아릴렌 에테르는 퍼플로로벤젠류와 방향족 디올의 열축중합에 의하여 얻어지며, 이들 고분자는 분자 구조에서 높은 함불소율로 광진행 손실이 낮으며 열안정성이 뛰어나다. 그러나 기존 불소 치환 폴리아릴렌 에테르는 순수 방향족 분자 형태에 기인한 직선 강직쇄(rigid rod) 분자 구조로 인하여 광학적 복굴절성이 매우 커서 편광에 따른 굴절률 차이 때문에 편광 무의존 광소자의 제작이 어려우며, 굴절률이 광섬유에 비하여 너무 커서 광소자와 광섬유간의 연결에서 반사 손실이 큰 문제점이 있다. 그러나 본 발명에서의 고분자는 주쇄에 지방족 불소화합물을 가진 폴리에테르로 지방족 디올과 불소계 페닐의 열축중합에 의하여 고분자 주쇄에 유연한 지방족기를 가진 폴리에테르가 합성된다. 상기 고분자는 분자 구조에서 높은 함불소율로 광통신영역에서의 분자 진동에 의한 물질 고유의 광흡수를 배제하여 광진행 손실이 아주 낮다. 또한 고분자 주쇄에 유연한 지방족 사슬을 도입함으로써 고분자 매트릭스의 분자 구조에 의한 광학적 복굴절성이 매우 작아 편광 무의존 광소자의 제작이 용이하며, 굴절률이 광섬유와 유사하여 반사 손실이 아주 작다. 또한 서로 다른 디올의 공중합을 통하여 정밀한 굴절률 조절이 가능하며 극성 관능기가 전혀 없어 흡습성이 작다. 그리고 고분자 말단에 열경화성 에틸닐기의 도

입을 통하여 열경화 반응에 의해 열안정성이 뛰어나고 내화특성이 뛰어나 우수한 광도파로형 광소자를 제조할 수 있다.

【대표도】

일반식 1



상기식에서, $x = 0.1$ 에서 1.0 , $y = 1.0 - x$ 이고, $n = 1 \sim 12$ 의 자연수, B는 없거나, C=O기 이다. Hal은 F, Cl, Br, I 중 하나이다. D는 $-C(CF_3)_2$, $-C(CH_3)_2$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$ 등 이다. R_1 과 R_2 는 각각 서로 같은 H, 혹은 F, Cl, Br, I 등 할로젠 원소이거나 또는 서로 다른 H, 혹은 F, Cl, Br, I 등 할로젠 원소이다. m 은 자연수 $1 \sim 3$ 이다. P는 H 또는 치환 혹은 비치환 페닐기이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

불소계 폴리에테르 광도파로{Fluorinated polyether optical waveguide}

【도면의 간단한 설명】

일반식 1. 불소계 지방족기를 가진 폴리에테르의 화학 구조식.

일반식 2. 불소계 지방족기를 가진 폴리에테르의 합성 경로.

일반식 3. 합성된 고분자의 반복 구조.

일반식 4. 불소계 지방족기를 가진 폴리에테르 공중합체의 합성 경로.

일반식 5. 합성된 공중합체 고분자의 반복 구조.

그림 1. 지방족 퍼플로로 디올의 함량에 따른 굴절률의 변화

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<7> 본 발명은 광소자 제작을 위하여 사용되는 고분자의 높은 광진행 손실, 낮은 열안정성, 광학적 복굴절성 및 용이한 굴절률 조절성을 개선하기 위하여 발명된 것으로, 지방족 불소로 치환된 열경화성 고분자를 통하여 낮은 광진행 손실과 열안정성을 증가 시키며, 또한 낮은 광학적 복굴절성과 정밀한 굴절률 조절성을 실현하여 우수한 광소자용 고분자의 개발과 이를 이용한 광소자 제작 방법을 제 공함에 그 목적이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 본 발명은 낮은 광진행 손실, 작은 광학적 복굴절성 및 정밀한 굴절률 조절을 위하여 유연한 지방족 불소 치환 폴리에테르의 제조법과 이를 이용한 광도파로 소자 제작에 관한 것으로, 특히 열광 스위치, 광분리기, 가변 광감쇄기 (Variable optical attenuator), 편광 분리기 및 가변 및 비 가변 파장 필터, 도파로 열 격자 등의 광도파로 소자의 코어 및 클래딩 물질에 사용되는 것에 관한 것이다.

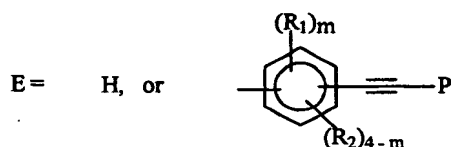
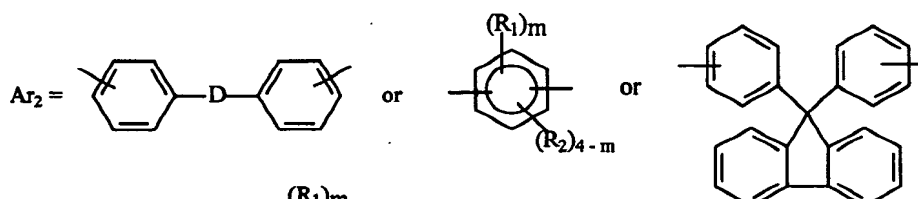
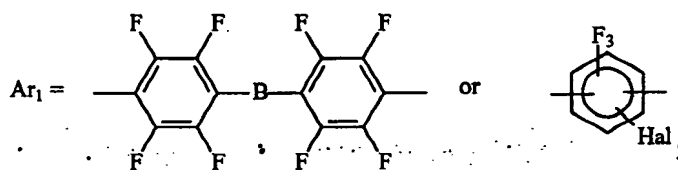
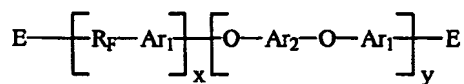
<9> 평면 도파로형 광소자 및 광 상호연결기에 사용되는 고성능 고분자 재료는 높은 열적 및 환경 안정성, 광통신용 파장 대역인 1.3 및 1.55 μm 파장에서의 낮은 광 진행 손실, 미세한 굴절률 조절성, 다양한 기관의 사용 가능성, 다층 박막 형성성, 치수 유연성, 미세 광부품과의 용이한 정렬, 근본적인 저가 기술이 크게 요구된다. 반도체 공정의 저유전 물질로 초기 개발된 불소 치환 폴리아릴렌에테르는 우수한 열적, 기계적 특성, 저흡습성 등으로 인하여 잠재적인 우수한 광소자 재료로의 응용 가능성을 가지고 있다(US patent, 5,115,082). 그러나 상기 물질은 내화학성이 아주 약하여 다층 박막 공정에 의한 광소자 제작이 불가능하다. 이를 극복하기 위하여 불소 치환 폴리아릴렌에테르의 말단에 열경화 가능한 아세틸렌기를 도입하여 박막의 열 가교 공정에 의하여 내화학성이 뛰어난 박막을 얻어 광소자의 적용이 가능하였다(대한민국, 등록번호 특허 제 226442 호). 그러나 불소 치환 폴리아릴렌에테르는 분자 구조에서 근본적으로 방향족의 강직쇄 구조를 가지고 있어 광학적 복굴절성이 크다. 또한, 방향족 불소 치환 폴리아릴렌에테르는 굴절률이 1550 nm 파장에서 1.50 이상으로 광섬유 (1.46)와의 차이가

많이나 상호 접속에 있어 반사 손실이 크다. 이의 개선을 위하여 고분자 주쇄 구조에서 유연한 불소계 지방족 사슬을 도입함으로써 TE 모드와 TM 모드간의 광학적 복굴절성이 작아지며, 굴절률을 광섬유와 유사한 1.46 근처로 조절이 용이하며, 이들의 공중합을 통하여 미세한 굴절률 조절이 가능하다. 또한 불소 함량의 증가로 인하여 고분자 구조에서 C-H 결합의 진동 모드에 의한 광 흡수 손실을 줄일 수 있다.

<10> 상기 목적을 실현하기 위하여 본 발명에서는 하기 일반식 (1)로 표현되는 고분자 주쇄에 유연한 지방족 불소계 알킬기 및 에틸렌옥사이드기를 함유한 폴리에테르 고분자를 합성한다. 이들 고분자는 데카플로로바이페닐, 데카플로로벤조페논 또는 헥사플로로벤젠을 불소계 지방족 알킬디올과 열축중합에 의하여 폴리에테르를 합성한다. 또는 미세한 굴절률 및 물성의 조절을 위하여 데카플로로바이페닐, 데카플로로벤조페논 또는 헥사플로로벤젠을 불소계 지방족 디올과 다양한 치환기를 갖는 아로마틱 디올을 열축중합에 의하여 유연한 지방족기를 일부 포함하는 불소 치환 폴리에테르 공중합체를 합성한다. 이를 이용하여 평면 도파로형 고분자 광소자를 제작한다. 필요한 경우 고분자 말단에 열경화성 에틸닐기를 도입하여 공정 안정성을 향상 시킨다.

<11>

일반식 (1)

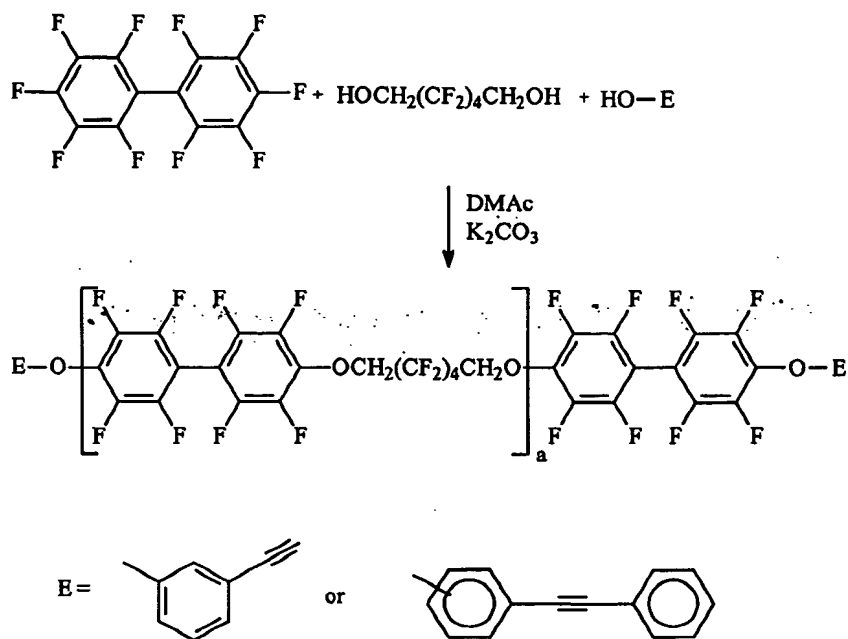


<12> 상기식에서, $x = 0.1$ 에서 1.0 , $y = 1.0 - x$ 이고, $n = 1 \sim 12$ 의 자연수, B는 없거나, C=O기 이다. Hal은 F, Cl, Br, I 중 하나이다. D는 $-C(CF_3)_2$, $-C(CH_3)_2$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$ 등 이다. R_1 과 R_2 는 각각 서로 같은 H, 혹은 F, Cl, Br, I 등 할로젠 원소이거나 또는 서로 다른 H, 혹은 F, Cl, Br, I 등 할로젠 원소이다. m 은 자연수 $1 \sim 3$ 이다. P는 H 또는 치환 혹은 비치환 페닐기이다.

<13> 본 발명을 좀 더 구체적으로 상술하면 데카플로로바이페닐과 지방족 퍼플로로-디올 그리고 에틸닐 페놀을 K_2CO_3 존재하에서 $20 \sim 180^\circ\text{C}$ 의 온도에서 축중합 반응에 의하여 불소 치환 폴리에테르 중합체를 합성한다. 중합체의 분자량은 각 성분의 몰비를 변화시켜 $2,000 \sim 20,000 \text{ mol/g}$ 으로 조절한다. 아래의 일반식 2는 본 발명 고분자의 합성 경로를 나타내었다.

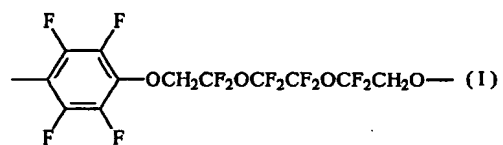
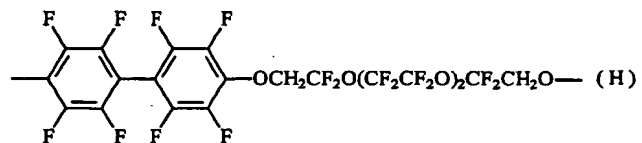
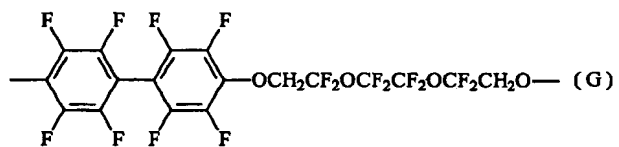
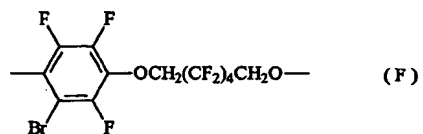
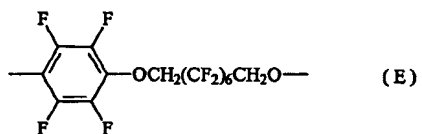
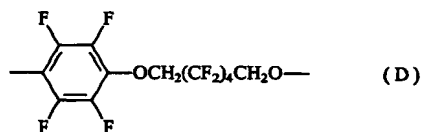
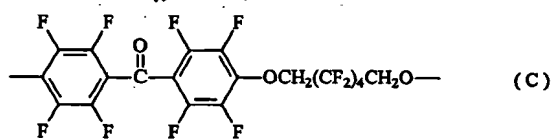
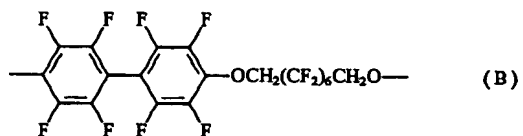
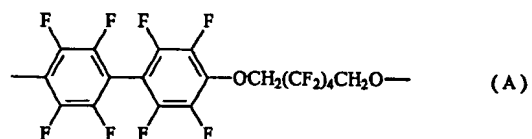
<14>

일반식 2



<15> 상기 일반식 2의 반응 경로를 이용하여 아래의 화학 구조식의 고분자 반복 구조를 갖는 대표적인 고분자 유도체를 합성한다. 이들 유도체들은 단독 혹은 상호 브랜드를 통하여 광도파로 소자의 정밀한 굴절률 조절에 사용된다.

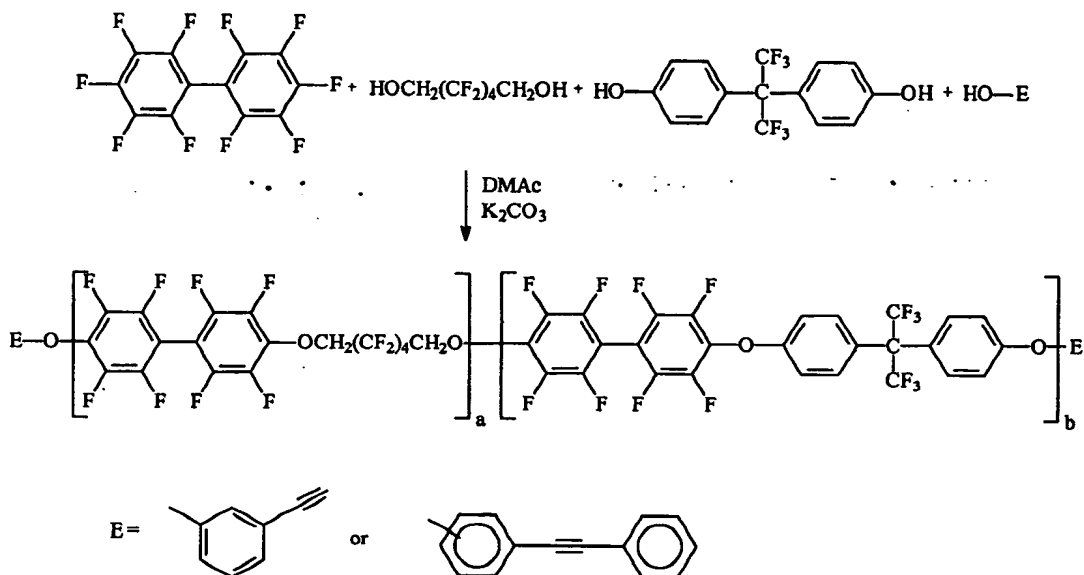
<16> 일반식 (3)



<17> 또한, 열안정성과 정밀한 굴절률 및 공정 물성 조절을 위하여 지방족 퍼플로로-디올과 방향족 디올의 공중합에 의하여 아래 일반식 4의 고분자를 얻는다.

<18>

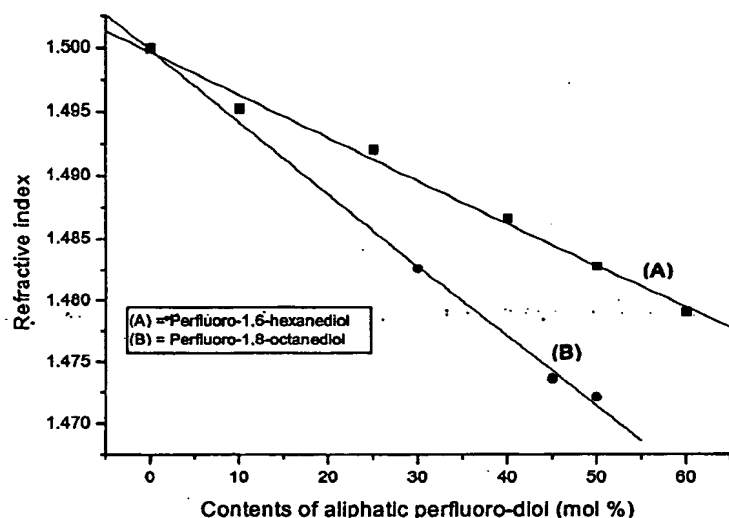
일반식 4



<19> 얻어진 최종 고분자를 적절한 용매에 녹여 원하는 기판에 스핀 코팅한 후 열처리하여 최종 고분자 박막을 얻는다.

<20> 아래 그림1은 아로마틱 디올인 4,4'-(헥사플로로우로이소프로필리덴)디페놀과 지방족 퍼플로로 디올의 함량에 따른 굴절률의 변화를 도시한 것이다. 좀더 미세한 굴절률의 변화는 두 가지 공중합체들간의 혼합에 의하여 조절이 가능하다.

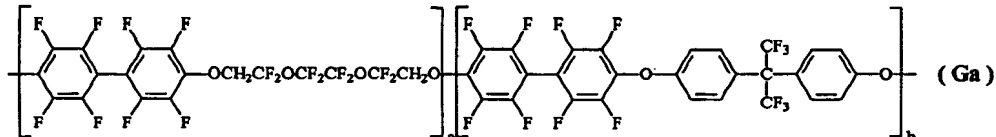
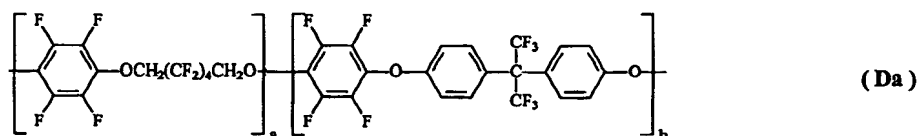
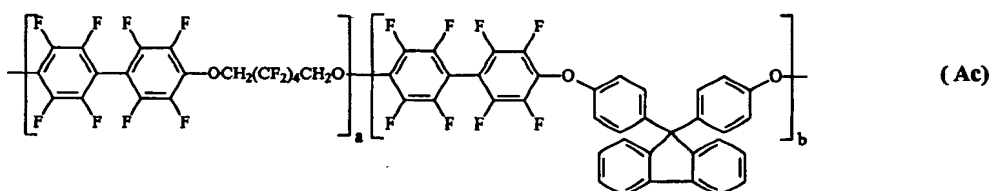
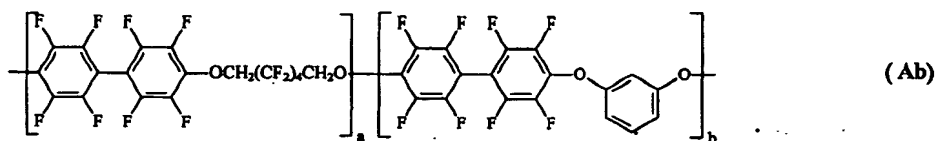
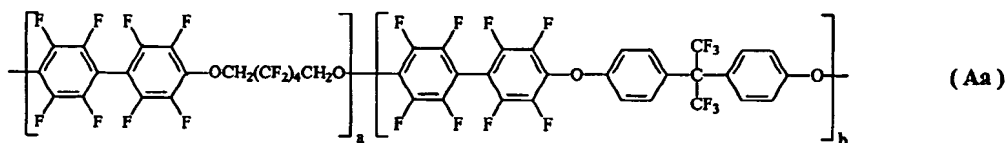
<21> 그림 1. 지방족 퍼플로로 다음의 함량에 따른 굴절률의 변화



<22> 상기 일반식 4의 반응 경로를 이용하여 아래의 화학 구조식의 고분자 반복 구조를 갖는 대표적인 공중합 고분자 유도체를 합성한다. 이들 유도체들은 단독 혹은 브랜드를 통하여 광도파로 소자의 정밀한 굴절률 조절에 사용된다.

<23>

일반식 5



<24> 다음의 실시예는 본 발명을 좀더 구체적으로 설명하는 것이지만, 본 발명의 범주를 한정하는 것은 아니다.

<25> 실시예 1

<26> 이 실시예는 반복단위 (A)를 갖는 고분자의 예이다.

<27> 100 mL 3 구 플라스크에 5.0 g (14.965 mmol)의 데카플로로바이페닐과 3.84 g (14.965 mmol)의 옥타플로로-1,6-헥산디올을 넣고 50 mL 의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 5.26 g 의 K₂CO₃ 를 첨가한 후 질소 분위기 하에 서 반응 온도를 80 °C 로 올리고 24 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고

반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80℃ 진공 오븐에서 건조한다. ¹

¹H-NMR (Acetone d₆): δ 5.04 (t, 4H, -CH₂O-), Mn=22, 600, PDI=2.7, 열분해온도 (Td)=400℃,

<28> 실시예 2

<29> 이 실시예는 반복단위 (D)를 갖는 고분자의 예이다.

<30> 100 mL 3 구 플라스크에 5.0 g (26.9 mmol)의 헥사플로로벤젠과 7.1 g (26.9 mmol)의 옥타플로로-1,6-헥산디올을 넣고 55 mL의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 9.6 g 의 K₂CO₃ 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80 ℃로 올리고 24 시간 동안 교반한 후 계속해서 온도를 120 ℃ 올리고 48 시간 동안 반응한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80℃ 진공 오븐에서 건조한다. ¹H-NMR (Acetone d₆): δ 4.6 (t, 4H, -CH₂O-), Mn=12,400, PDI=3.1, 열분해온도 (Td)=380℃,

<31> 실시예 3

<32> 이 실시예는 반복단위 (G)를 갖는 고분자의 예이다.

<33> 100 mL 3 구 플라스크에 5.0 g (14.965 mmol)의 데카플로로바이페닐과 4.4 g (14.965 mmol)의 퍼플로로 트리에틸렌 글리콜을 넣고 50 mL의 DMAc 용매로 완전히

녹인다. 이 반응 용기에 5.26 g의 K_2CO_3 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80 °C 로 올리고 24 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80°C 진공 오븐에서 건조한다. 1H -NMR (Acetone d_6): δ 5.2 (t, 4H, $-CH_2O-$), $M_n=25,300$, $PDI=2.0$, 열분해온도 (Td)=420°C,

<34> 실시예 4

<35> 이 실시예는 반복단위 (Aa)를 갖는 공중합체 고분자의 예이다.

<36> 100 mL 3 구 플라스크에 5.0 g (14.96 mmol)의 데카플로로바이페닐과 1.9 g(7.3 mmol)의 옥타플로로-1,6-헥산디올 그리고 2.47 g (7.3 mmol)의 4,4'-(헥사플로우로이소프로필리텐)디페놀 (6FBPA)을 넣고 53 mL 의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 5.26 g 의 K_2CO_3 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80 °C 로 올리고 24 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80 °C 진공 오븐에서 건조한다. 1H -NMR (CDCl₃): δ 4.76 (t, 4H), 7.03 (d, 4H), 7.4 (d, 4H). $M_n = 23,300$, $PDI = 2.8$, 열분해온도 (Td)=400°C,

<37> 같은 반응 조건에서 옥타플로로-1,6-헥산디올과 4,4'-(헥사플로우로이소프로필리텐)디페놀의 몰비를 조절하여 각각 9:1, 8:2, 등의 공중합 고분자를 얻는다.

<38> 실시예 5

<39> 이 실시예는 반복단위 (Ga)를 갖는 공중합체 고분자의 예이다.

<40> 100 mL 3 구 플라스크에 5.0 g (14.96 mmol)의 데카폴로로바이페닐과 2.15 g (7.3 mmol)의 퍼플로로 트리에틸렌 글리콜 그리고 2.47 g (7.3 mmol)의 4,4'-(헥사플로우로이소프로필리텐)디페놀 (6FBPA)을 넣고 53 mL 의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 5.26 g 의 K_2CO_3 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80 °C 로 올리고 24 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80 °C 진공 오븐에서 건조한다. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 5.2 (t, 4H), 7.03 (d, 4H), 7.4 (d, 4H). M_n = 24,300, PDI = 2.8, 열분해온도 (T_d) = 400°C,

<41> 같은 반응 조건에서 퍼플로로 트리에틸렌 글리콜과 4,4'-(헥사플로우로이소프로필리텐)디페놀의 몰비를 조절하여 다양한 공중합 고분자를 얻는다.

<42> 실시예 6

<43> 이 실시예는 반복단위 (A)와 말단에 열경화성 에터닐기를 갖는 고분자의 예이다.

<44> 100 mL 3 구 플라스크에 5.0 g (14.965 mmol)의 데카폴로로바이페닐과 3.55 g (13.54 mmol)의 옥타플로로-1,6-헥산디올을 넣고 48 mL 의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 5.38 g 의 K_2CO_3 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80 °C 로 올리고 8 시간 동안 교반한다. 이 반응 용기에 0.34 g (2.85

mmol)의 3-에티닐페놀을 첨가한 후 같은 온도에서 16 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80 °C 진공 오븐에서 건조한다. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.7 (s), 5.15 (t), 7.3 (m), 7.4 (d). $M_n = 8,200$, $\text{PDI} = 2.2$, 열분해온도 (T_d) = 400°C.

<45> 실시예 7

<46> 이 실시예는 반복단위 (C)와 말단에 열경화성 에티닐기를 갖는 고분자의 예이다.

<47> 100 mL 3구 플라스크에 5.0 g (13.8 mmol)의 데카플로로벤조페논과 3.53 g (12.5 mmol)의 옥타플로로-1,6-헥산디올을 넣고 47 mL의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 5.0 g의 K_2CO_3 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80°C로 올리고 48 시간 동안 교반한다. 이 반응 용기에 0.31 g (2.6 mmol)의 3-에티닐페놀을 첨가한 후 같은 온도에서 4 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80°C 진공 오븐에서 건조한다. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.6 (s), 5.1 (t), 7.3 (m), 7.4 (d). $M_n = 5,200$, $\text{PDI} = 2.0$, 열분해온도 (T_d) = 380°C.

<48> 실시예 8

<49> 이 실시예는 반복단위 (D)와 말단에 열경화성 에티닐기를 갖는 고분자의 예이다.

<50> 100 mL 3구 플라스크에 5.0 g (26.9 mmol)의 헥사플로로벤젠과 6.4 g (24.3 mmol)의 옥타플로로-1,6-헥산디올을 넣고 64 mL의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 10.0 g의 K_2CO_3 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80 °C로 올리고 12 시간 동안 교반한 후 계속해서 120°C로 올리고 12시간 더 반응한다. 이 반응 용기에 0.6 g (5.1 mmol)의 3-에티닐페놀을 첨가한 후 같은 온도에서 4 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 증류수에 붓고 에틸에테르로 추출한다. 매우 점성이 큰 액상의 고분자를 얻는다. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 3.8 (s), 5.3 (t), 7.3 (m), 7.4 (d). Mn = 4,200, PDI = 2.0, 열분해온도 (Td) = 380°C.

<51> 실시예 9

<52> 이 실시예는 반복단위 (G)와 말단에 열경화성 에티닐기를 갖는 고분자의 예이다.

<53> 100 mL 3 구 플라스크에 5.0 g (14.965 mmol)의 데카플로로바이페닐과 3.98 g (13.54 mmol)의 퍼플로로 트리에틸렌 글리콜을 넣고 48 mL 의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 5.38 g 의 K_2CO_3 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80°C로 올리고 24 시간 동안 교반한다. 이 반응 용기에 0.34 g (2.85 mmol)의 3-에티닐페놀을 첨가한 후 같은 온도에서 4 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80°C 진공 오븐에서 건조한다. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 3.6 (s), 5.4 (t), 7.3 (m), 7.4 (d). Mn = 9,200, PDI = 2.5, 열분해온도 (Td) = 400°C,

<54> 실시예 10

<55> 이 실시예는 반복단위 (Aa)와 말단에 열경화성 에티닐기를 갖는 고분자의 예이다.

<56> 100 mL 3구 플라스크에 5.0 g (14.96 mmol)의 데카플로로바이페닐과 1.8 g (6.8 mmol)의 옥타플로로-1,6-헥산디올 그리고 2.3 g (6.8 mmol)의 4,4'-(헥사플로우로이소프로필리덴)디페놀 (6FBPA)을 넣고 51 mL의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 5.26 g의 K_2CO_3 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80 °C로 올리고 24 시간 동안 교반한다. 이 반응 용기에 0.34 g (2.85 mmol)의 3-에티닐페놀을 첨가한 후 같은 온도에서 4 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80 °C 진공 오븐에서 건조한다. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 3.1 (s), 4.78 (t), 7.032 (d), 7.2 (m), 7.4 (d, 4H). M_n = 7,800, PDI = 2.1, 열경화 온도 (T_c) = 250°C, 열분해온도 (T_d) = 405°C,

<57> 같은 반응 조건에서 옥타플로로-1,6-헥산디올과 4,4'-(헥사플로우로이소프로필리덴)디페놀의 몰비를 조절하여 다양한 공중합 고분자를 얻는다.

<58> 실시예 11

<59> 이 실시예는 반복단위 (Ab)와 말단에 열경화성 에티닐기를 갖는 고분자의 예이다.

<60> 100 mL 3구 플라스크에 5.0 g (14.96 mmol)의 데카플로로바이페닐과 1.8 g (6.8 mmol)의 옥타플로로-1,6-헥산디올 그리고 0.7 g (6.8 mmol)의 레소시놀을

넣고 43 mL의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 5.38 g의 K_2CO_3 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80 °C로 올리고 24 시간 동안 교반한다. 이 반응 용기에 0.34 g (2.85 mmol)의 3-에티닐페놀을 첨가한 후 같은 온도에서 3 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80 °C 진공 오븐에서 건조한다. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 3.7 (s), 5.16 (t), 7.02(d), 7.17 (s), 7.3 (m), 7.48 (m). $M_n = 7,300$, PDI = 2.3, 열경화 온도 (T_c) = 250°C, 열분해온도 (T_d) = 405°C,

<61> 같은 반응 조건에서 옥타플로로-1,6-헥산디올과 레소시놀의 물비를 조절하여 다양한 공중합 고분자를 얻는다

<62> 실시예 12

<63> 이 실시예는 반복단위 (Ac)와 말단에 열경화성 에티닐기를 갖는 고분자의 예이다.

<64> 100 mL 3구 플라스크에 5.0 g (14.96 mmol)의 데카플로로바이페닐과 1.8 g (6.8 mmol)의 옥타플로로-1,6-헥산디올 그리고 2.4 g (6.8 mmol)의 4,4-(9-플로레닐리덴)디페놀을 넣고 52 mL의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 5.38 g의 K_2CO_3 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80°C로 올리고 24 시간 동안 교반한다. 이 반응 용기에 0.34 g (2.85 mmol)의 3-에티닐페놀을 첨가한 후 같은 온도에서 3 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80 °C 진공 오븐에서 건조한다. 1H -NMR ($CDCl_3$

3): δ 3.73 (s), 5.15 (t), 7.1(d), 7.25 (d), 7.32 (m), 7.4 (m), 7.49 (d), 7.91 (d). Mn = 7,100, PDI = 2.3, 열경화 온도 (Tc) = 250℃, 열분해온도 (Td) = 405℃,

<65> 같은 반응 조건에서 옥타플로로-1,6-헥산디올과 4,4-(9-플로레닐리덴)디페놀의 몰비를 조절하여 다양한 공중합 고분자를 얻는다

<66> 실시예 13

<67> 이 실시예는 반복단위 (Da)와 말단에 열경화성 에틸닐기를 갖는 고분자의 예이다.

<68> 100 mL 3구 플라스크에 5.0 g (26.87 mmol)의 헥사플로로벤젠과 3.2 g(12.2 mmol)의 옥타플로로-1,6-헥산디올 그리고 4.1 g (12.2 mmol)의 4,4'-(헥사플로우로이소프로필리덴)디페놀을 넣고 70 mL의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 9.6 g의 K₂CO₃를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80 ℃로 올리고 24 시간 동안 교반한다. 이 반응 용기에 0.6 g (5.1 mmol)의 3-에틸닐페놀을 첨가한 후 같은 온도에서 3 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80 ℃ 진공 오븐에서 건조한다. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.7 (s), 4.94 (t), 7.1(d), 7.2 (m), 7.41 (d). Mn = 7,600, PDI = 2.0, 열경화 온도 (Tc) = 250℃, 열분해온도 (Td) = 405℃,

<69> 같은 반응 조건에서 옥타플로로-1,6-헥산디올과 4,4'-(헥사플로우로이소프로필리덴)디페놀의 몰비를 조절하여 다양한 공중합 고분자를 얻는다

<70> 실시예 14

<71> 이 실시예는 반복단위 (Ga)와 말단에 열경화성 에티닐기를 갖는 고분자의 예이다.

<72> 100 mL 3구 플라스크에 5.0 g (14.96 mmol)의 데카폴로로바이페닐과 2.0 g (6.8 mmol)의 퍼플로로 트리에틸렌 글리콜 그리고 2.3 g (6.8 mmol)의 4,4'-(헥사폴로우로이소프로필리텐)디페놀 (6FBPA)을 넣고 51 mL의 DMAc 용매로 완전히 녹인다. 이 반응 용기에 5.26 g의 K_2CO_3 를 첨가한 후 질소 분위기 하에서 반응 온도를 80℃로 올리고 24 시간 동안 교반한다. 이 반응 용기에 0.34 g (2.85 mmol)의 3-에티닐페놀을 첨가한 후 같은 온도에서 4 시간 동안 교반한다. 그 후 온도를 내리고 반응 혼합물을 메탄올/증류수 혼합액에 침전시킨다. 생성된 고분자를 여과하고 연속적으로 물로 씻어준다. 얻어진 고분자를 80 °C 진공 오븐에서 건조한다. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 3.7 (s), 5.2 (t), 7.0(d), 7.2 (m), 7.4 (d). Mn = 7,900, PDI = 2.1, 열경화 온도 (T_c) = 250℃, 열분해온도 (T_d) = 405℃,

<73> 같은 반응 조건에서 퍼플로로 트리에틸렌 글리콜과 4,4'-(헥사폴로우로이소프로필리텐)디페놀의 물비를 조절하여 다양한 공중합 고분자를 얻는다.

<74> 실시예 14

<75> 이 실시예는 본 발명의 열경화성 에티닐기를 가지지 않은 직선 고분자를 이용한 고분자 박막 제작법에 관한 것이다.

<76> 실시예 1 ~ 5에서 얻어진 고분자 말단에 에티닐기를 가지지 않은 단일 고분자 및 공중합 고분자를 5 ~ 25 wt%로 시클로헥산 용매에 녹인 후 0.2 μ m 테

프론 필터로 여과한다. 다양한 종류의 기판, 바람직하게는 Si wafer 기판에 500 ~ 5000 rpm의 속도로 스핀코팅한 후 160℃ 오븐에서 2 시간 이상 건조하여 고분자 박막을 얻는다. 얻어진 박막은 내화확성이 떨어져 다층 박막의 형성이 어렵다.

<77> 실시예 15

<78> 이 실시예는 본 발명의 열경화성 에티닐기를 고분자를 이용한 고분자 박막 제작법에 관한 것이다.

<79> 실시예 6 ~ 13에서 얻어진 고분자 말단에 에티닐기를 가진 단일 고분자 및 공중합 고분자를 10 ~ 50 wt%로 시클로헥사논 용매에 녹인 후 0.2 μ m 테프론 필터로 여과한다. 다양한 종류의 기판, 바람직하게는 Si wafer 기판에 500 ~ 5000 rpm의 속도로 스핀코팅한 후 질소 분위기의 열판 (Hot plate) 위에서 90℃에서 10분, 150℃에서 10분, 250℃에서 2시간 동안 열 경화하여 고분자 박막을 얻는다. 얻어진 박막은 내화확성이 뛰어나 다층 박막에 의한 광소자 제작이 용이하다.

<80> 실시예 16

<81> 이 실시예는 본 발명의 고분자를 이용한 광소자 제작법에 관한 것이다.

<82> 고분자 소자 제작을 위한 기판으로는 일반적으로 Si wafer를 이용할 수 있다. 준비된 기판 위에 광도파로의 하부 클래딩으로서 SiO_2 층을 형성하거나 또는 본 발명의 코아층 고분자 보다 굴절률이 약 0.3 ~ 1 % 낮은 본발명의 고분자를 코팅한다. 박막의 형성은 실시예 15를 따른다. 하부 클래딩층 위에 광진행 손실

이 낮은 본 발명의 고분자인 광도파로 코어 물질을 코팅하고 열경화한 후 광도파로의 형성을 위해서 광도파로 마스크를 정렬하고 포토리소그라피를 이용하여 광도파로 형상을 만든다. 다음으로 반응 이온 식각 (Reactive ion etching: RIE) 혹은 유도쌍 플라즈마 (Inductive Coupled Plasma) 공정을 이용하여 광도파로 중앙 부분을 제외한 지역을 식각한다. 마지막으로 상부 클래딩을 위한 폴리머를 코팅하게 되면 소자의 제작이 완료 된다. 광파의 입출력을 위한 단면 형성은 Si 절단면을 이용한 단면 절개법 (cleaving) 이나 단면 연마 방법 (polishing) 을 이용하면 된다.

【발명의 구성 및 작용】

<83> 본 발명에서는 광흡수의 근본 원인인 고분자의 C-H 결합을 C-F 결합 등으로 치환하여 물질 고유의 광흡수를 배제하고 고분자 주쇄에 도입한 불소계 지방족기의 박막 형성시의 배향 무의존성으로 TE 방향과 TM 방향의 복굴절을 최소화 할 수 있다. 또한 공중합을 통하여 넓은 범위의 굴절률을 정밀하게 조절 가능하여 우수한 성능의 광소자 제작이 용이하다.

【발명의 효과】

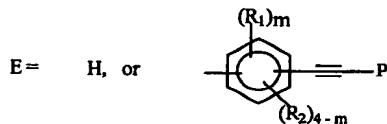
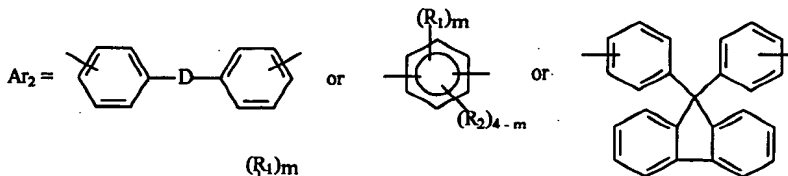
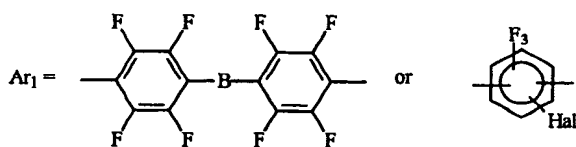
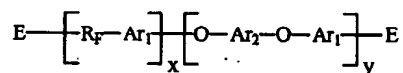
<84> 상술한 방법으로 제조되는 본 발명의 광도파로 코어 및 클래딩 고분자는 높은 할로젠 원소의 치환으로 인하여 광통신 영역에서 아주 낮은 광진행 손실을 가진다. 또한 고분자 주쇄에 유연한 불소계 지방족기의 도입으로 인하여 복굴절을 최소화하여 편광 무의존 소자 제작에 유리하고, 광소자 코어의 굴절율이 유리 광섬유 굴절율과 일치하여 광섬유와 본발명에 의하여 제작된 광소자와의 접합 (pigtail)에서 반사 손실을 최소화 할 수 있다. 또한 열 경화를 통하여 소자 제

작에 필수적인 다층 박막 형성을 위한 내화확성이 뛰어나고 열적 안정성이 우수하여 신뢰도가 우수한 광소자를 제작할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 일반식 (1)로 표현되는 주쇄에 불소계 지방족기를 가진 불소 치환 폴리에테르.



상기식에서, $x = 0.1$ 에서 1.0 , $y = 1.0 - x$ 이고, $n = 1 \sim 12$ 의 자연수, B는 없거나, C=O기이다. Hal은 F, Cl, Br, I 중 하나이다. D는 $-C(CF_3)_2$, $-C(CH_3)_2$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$ 등이다. R_1 과 R_2 는 각각 서로 같은 H, 혹은 F, Cl, Br, I 등 할로젠 원소이거나 또는 서로 다른 H, 혹은 F, Cl, Br, I 등 할로젠 원소이다. m 은 자연수 $1 \sim 3$ 이다. P는 H 또는 치환 혹은 비치환 페닐기이다.

【청구항 2】

상기 청구항 1에 있어서 고분자 말단에 에터닐기가 없는 것을 특징으로 하는 주쇄에 불소계 지방족기를 가진 불소 치환 폴리에테르.

【청구항 3】

상기 청구항 1에 있어서 고분자 말단에 열경화성 에틸닐페놀 혹은 페닐에틸닐페놀기를 가진 것을 특징으로 하는 주쇄에 불소계 지방족기를 가진 불소 치환 폴리에테르.

【청구항 4】

상기 청구항 1에 있어서 R_F 를 퍼플로로알킬기, Ar_1 을 데카플로로비페닐을 가진 것을 특징으로 하는 불소 치환 폴리에테르.

【청구항 5】

상기 청구항 1에 있어서 R_F 를 퍼플로로에틸렌옥사이드기, Ar_1 을 데카플로로비페닐을 가진 것을 특징으로 하는 불소 치환 폴리에테르.

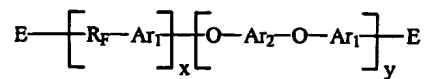
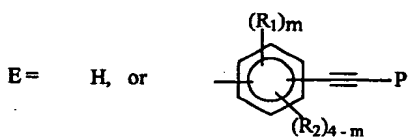
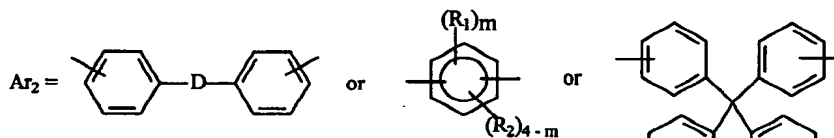
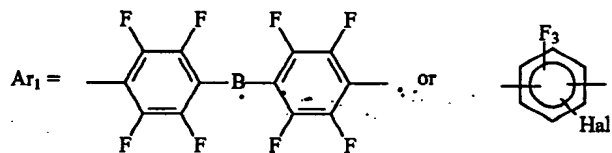
【청구항 6】

평면 기판 상에 형성된 하부 클래딩층과, 상기한 하부 클래딩 상에 형성된 코어층과, 상기한 코어층 상에 형성된 상부 클래딩층을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 클래딩 및 코어층으로는 청구항 1의 불소 치환 폴리에테르 유도체를 사용한 것을 특징으로 하는 광도파로형 광소자:

【도면】

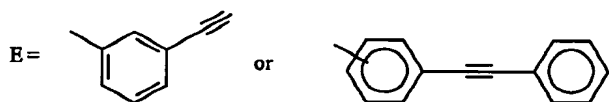
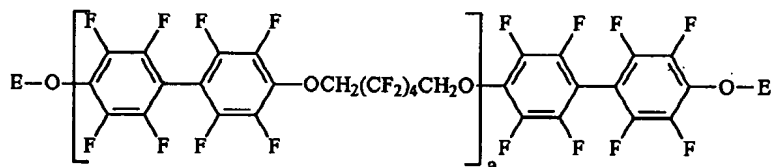
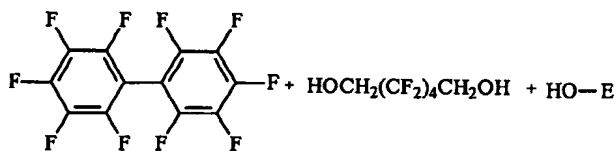
【도 1】

일반식 (1)


 $R_F = OCH_2(CF_2)_nCH_2O, \text{ or } OCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_nCF_2CH_2O$


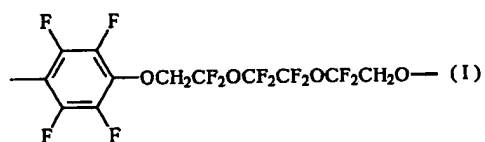
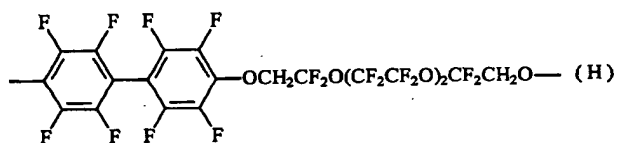
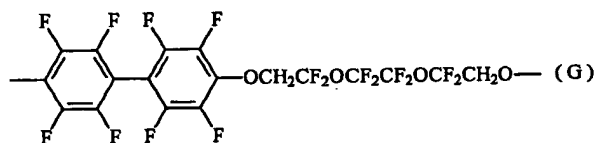
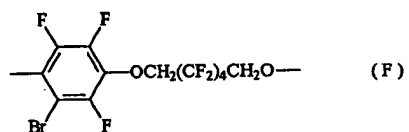
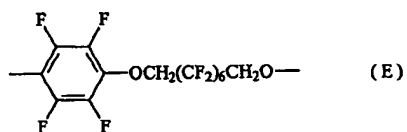
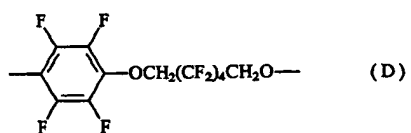
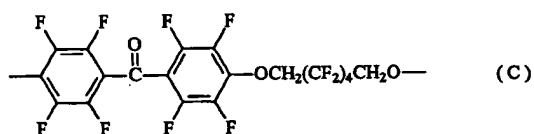
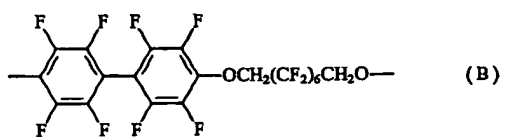
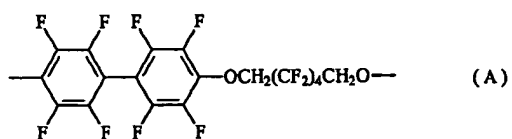
【도 2】

일반식 2



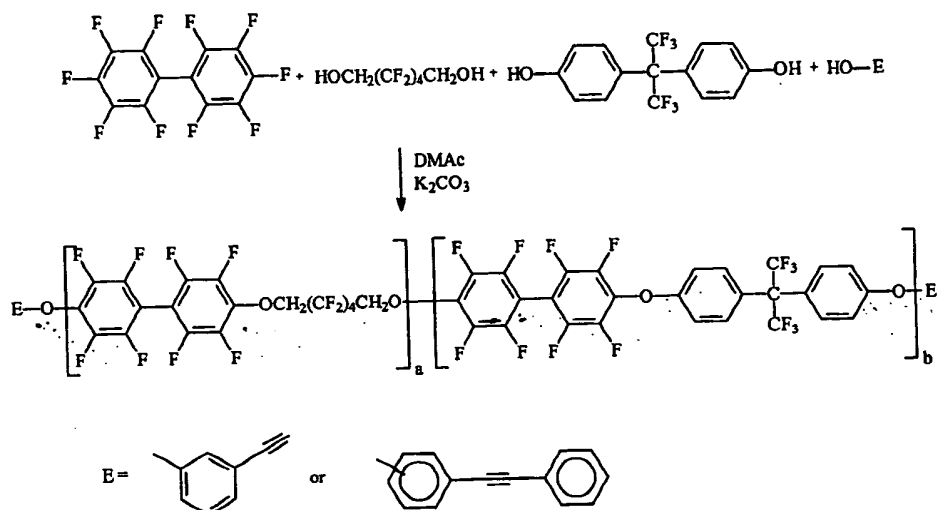
【도 3】

일반식 (3)



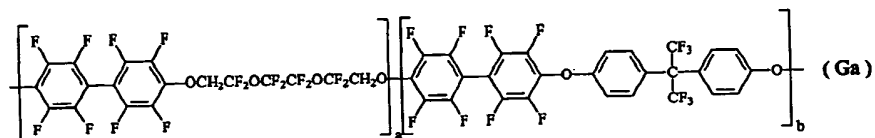
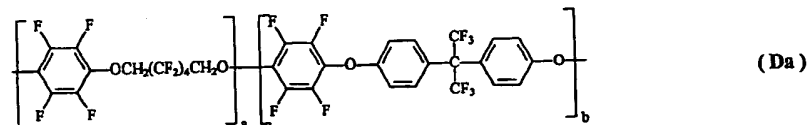
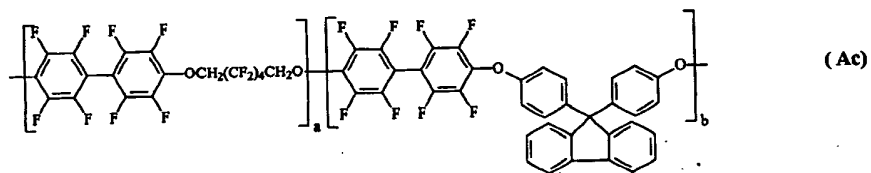
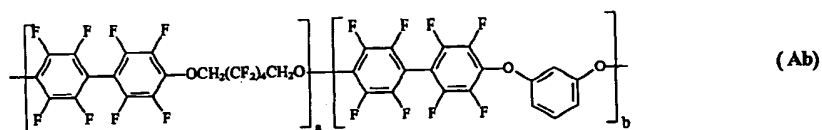
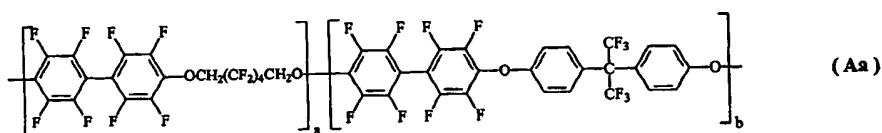
【도 4】

일반식 4



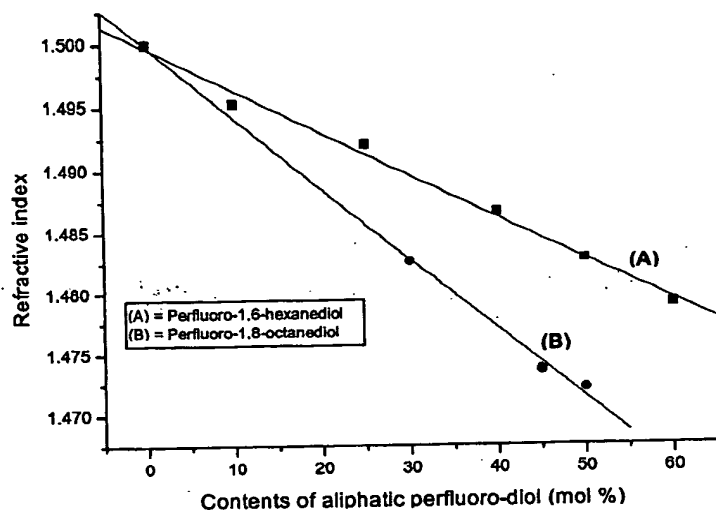
【도 5】

일반식 5



【도 6】

그림 1. 지방족 퍼플로로 디올의 함량에 따른 굴절률의 변화



	【서지사항】
【서류명】	서지사항보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.11.14
【출원인】	
【명칭】	(주)젠포토닉스
【출원인코드】	120000103987
【사건과의 관계】	출원인
【사건의 표시】	
【출원번호】	1020000057155
【출원일자】	2000.09.28
【심사청구일자】	2000.09.28
【발명의 명칭】	불소계 폴리에테르 광도파로
【제출원인】	
【발송번호】	152000003817243
【발송일자】	2000.10.13
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상 항목】	수수료
【보정방법】	납부
【보정내용】	
【수수료】	
	미납수수료
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제12조의 규정에 의하여 위와 같이 제출합니다.
【수수료】	
【보정료】	9200
【기타 수수료】	0
【합계】	9200

	【서지사항】
【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.09.28
【출원인】	
【명칭】	(주)젠포토닉스
【출원인코드】	1-2000-010398-7
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	이장호
【대리인코드】	9-2001-000065-9
【포괄위임등록번호】	2001-056942-1
【대리인】	
【성명】	김영수
【대리인코드】	9-2000-000221-6
【포괄위임등록번호】	2001-056943-8
【대리인】	
【성명】	박건우
【대리인코드】	9-2001-000036-3
【포괄위임등록번호】	2001-056944-5
【대리인】	
【성명】	박우근
【대리인코드】	9-2001-000375-1
【포괄위임등록번호】	2001-056945-2
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2000-0057155
【출원일자】	2000.09.28
【심사청구일자】	2000.09.28
【발명의 명칭】	불소계 폴리에테르 광도파로
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-00-5294955-69
【접수일자】	2000.09.28
【보정할 서류】	특허출원서

【보정할 사항】

【보정대상 항목】

발명자

【보정방법】

정정

【보정내용】

【발명자】

【성명의 국문표기】

김태균

【성명의 영문표기】

KIM, Tae Kyun

【주민등록번호】

721208-1709912

【우편번호】

305-390

【주소】

대전광역시 유성구 전민동 292-4

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김지향

【성명의 영문표기】

KIM, Ji Hyang

【주민등록번호】

741222-2820717

【우편번호】

302-120

【주소】

대전광역시 서구 둔산동 꿈나무 아파트
206-1007

【국적】

KR

【취지】

특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조
의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인
이장호 (인) 대리인
김영수 (인) 대리인
박건우 (인) 대리인
박우근 (인)

【수수료】

【보정료】

0 원

【기타 수수료】

원

【합계】

0 원